

PAT-NO: JP02003323822A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003323822 A
TITLE: THIN-FILM SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL AND PRODUCTION PROCESS THEREOF
PUBN-DATE: November 14, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAIMATSU, KAZUYA	N/A
FUJINO, KOZO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2002130623

APPL-DATE: May 2, 2002

INT-CL (IPC): H01B012/06 , H01B013/00 , C23C014/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film superconductive wire material having high critical current density in the construction that an RE123 superconductive layer is formed on a metal tape substrate, and a production process thereof.

SOLUTION: The production process of the thin-film superconductive wire material 10A comprises the steps of forming an intermediate layer 2 on a metal tape substrate 1, forming a first superconductive layer 3 having an RE123 composition as a diffusion-preventing layer on the intermediate layer 2 and forming a second superconductive layer 4 having an RE123 composition so as to come into contact with the first superconductive layer 3.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a thin film superconducting wire material characterized by comprising the following.

A process of forming the 1st superconductivity layer that has the presentation of RE123 system on a metal tape substrate.

A process of forming the 2nd superconductivity layer that has the presentation of RE123 system so that said 1st superconductivity layer may be touched.

[Claim 2]A manufacturing method of the thin film superconducting wire material according to claim 1 having further a process of forming an interlayer between said metal tape substrate and said 1st superconductivity layer.

[Claim 3]A manufacturing method of the thin film superconducting wire material according to claim 1 or 2, wherein temperature at the time of membrane formation of said 2nd superconductivity layer is higher than temperature at the time of membrane formation of said 1st superconductivity layer.

[Claim 4]A manufacturing method of the thin film superconducting wire material according to claim 3, wherein oxygen tension at the time of membrane formation of said 2nd superconductivity layer is higher than oxygen tension at the time of membrane formation of said 1st superconductivity layer.

[Claim 5]A thin film superconducting wire material comprising:

A metal tape substrate.

The 1st superconductivity layer containing an ingredient which is formed on said metal tape substrate, has the presentation of RE123 system, and is contained in construction material of a ground.

The 2nd superconductivity layer that does not contain an ingredient which is formed so that said 1st superconductivity layer may be touched, and has the presentation of RE123 system, and is contained in construction material of said ground.

[Claim 6]The thin film superconducting wire material according to claim 5 having further an interlayer formed between said metal tape substrate and said 1st superconductivity layer.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to a thin film superconducting wire material in which the superconductivity layer which has the presentation of RE123 system was formed on the metal tape substrate, and a manufacturing method for the same about a thin film superconducting wire material and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] When forming a superconductivity thin film of RE123 system like the presentation of $\text{RE}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ on a monocrystal substrate, high critical current density (J_c) is obtained, but when forming on a metal tape substrate, high critical current density is difficult to get. In the case of a monocrystal substrate, this aluminum₂O₃, LaAlO₃, Since oxide substrates, such as MgO, are used, it is hard to produce the diffusion reaction of a substrate and a superconductivity thin film, but it is because the diffusion reaction of stainless steel, nickel (nickel) alloy, a silver (Ag) alloy, etc. which are used for a metal tape substrate, and a superconductivity thin film will arise in the case of a metal tape substrate.

[0003] "RE" of the above " $\text{RE}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ " -- a rare earth element (for example, yttrium) -- "B" means barium (Ba), "C" means copper (Cu), and "O" means oxygen (O).

[0004] It improves, junction between crystal grains also becomes firm, and the compactness of the crystal of RE123 system can attain the high critical current density J_c , so that the temperature at the time of membrane formation by a gaseous phase method (laser evaporation, a sputtering technique, an electron beam method) is high. However, as for a metal tape substrate, the diffusion reaction of a substrate and a superconductivity thin film serves as activity at an elevated temperature for metal. For this reason, generally by a gaseous phase method, temperature at the time of membrane formation was not able to be made into the elevated temperature.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to prevent the above-mentioned diffusion reaction, interlayers, such as cerium oxide (CeO₂) and yttria stabilized zirconia (YSZ), are formed between a metal tape and a superconductivity layer.

[0006] However, since an interlayer's selenium (Ce), yttrium (Y), etc. react to the superconductivity layer of RE123 system, even if it provides an interlayer, the high critical current density J_c like [in the case of forming a superconductivity layer on a monocrystal substrate] is not obtained.

[0007] So, the purpose of this invention is to provide a thin film superconducting wire material which has high critical current density in the composition which forms the superconductivity layer of RE123 system on a metal tape substrate, and a manufacturing method for the same.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A manufacturing method of a thin film superconducting wire material of this invention is provided with the following. A process of forming the 1st superconductivity layer that has the presentation of RE123 system on a metal tape

substrate. A process of forming the 2nd superconductivity layer that has the presentation of RE123 system so that the 1st superconductivity layer may be touched.

[0009]According to the manufacturing method of a thin film superconducting wire material of this invention, since the 1st superconductivity layer turns into a diffusion prevention layer, a metallic element of a metal tape substrate can be prevented from being spread in the 2nd superconductivity layer. The 2nd superconductivity layer can be prevented from carrying out a diffusion reaction to a metal tape substrate by this, and high critical current density can be obtained.

[0010]Since the 1st superconductivity layer used as a diffusion prevention layer consists of the substantially same construction material as the 2nd superconductivity layer, a diffusion reaction does not arise between the 1st superconductivity layer and the 2nd superconductivity layer.

[0011]"RE123 system" as used in $\text{RE}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-d}$ in this application specification means being $0.7 \leq x \leq 1.3$, $1.7 \leq y \leq 2.3$, and $2.7 \leq z \leq 3.3$. RE of "RE123 system" means construction material of a rare earth element and a yttrium element which contains either at least. As a rare earth element, neodymium (Nd), gadolinium (Gd), HOYMINIUMU (Ho), samarium (Sm), etc. are contained, for example.

[0012]In a manufacturing method of the above-mentioned thin film superconducting wire material, it has further preferably a process of forming an interlayer between a metal tape substrate and the 1st superconductivity layer.

[0013]Thus, since the 1st superconductivity layer functions as a diffusion prevention layer even when an interlayer is provided, the 2nd superconductivity layer can be prevented from carrying out a diffusion reaction to an interlayer, and high critical current density can be obtained.

[0014]In a manufacturing method of the above-mentioned thin film superconducting wire material, temperature at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer is higher than temperature at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer preferably.

[0015]By making low temperature at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer, it can control that the 1st superconductivity layer carries out a diffusion reaction to grounds, such as a metal tape. By making high temperature at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer, it improves, junction between crystal grains also becomes firm, and the compactness of a crystal of the 2nd superconductivity layer of RE123 system can attain the high critical current density J_c . Thus, by controlling temperature at the time of membrane formation of each class, a thin film superconducting wire material which is a diffusion reaction and which has a high critical current value while being able to control can be obtained.

[0016]In a manufacturing method of the above-mentioned thin film superconducting wire material, oxygen tension at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer is higher than oxygen tension at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer preferably.

[0017]Usually, in a superconductivity layer of RE123 system, since the melting point of a superconductivity layer will become high if oxygen tension at the time of membrane formation becomes high, it becomes possible to make temperature at the time of membrane formation into an elevated temperature. Since this is enabled to form the 2nd superconductivity layer at an elevated temperature rather than the 1st superconductivity

layer, as mentioned above, the compactness of a crystal of the 2nd superconductivity layer improves, junction between crystal grains also becomes firm, and the high critical current density J_c can be attained.

[0018]A thin film superconducting wire material of this invention is provided with the following.

Metal tape substrate.

The 1st superconductivity layer.

The 2nd superconductivity layer.

The 1st superconductivity layer contains an ingredient which is formed on a metal tape substrate, has the presentation of RE123 system, and is contained in construction material of a ground. The 2nd superconductivity layer does not contain an ingredient which is formed so that the 1st superconductivity layer may be touched, and has the presentation of RE123 system, and is contained in construction material of a ground.

[0019]According to the thin film superconducting wire material of this invention, since the 1st superconductivity layer turns into a diffusion prevention layer, a metallic element of a metal tape substrate can be prevented from being spread in the 2nd superconductivity layer. The 2nd superconductivity layer can be prevented from carrying out a diffusion reaction to a metal tape substrate by this, and high critical current density can be obtained.

[0020]Since the 1st superconductivity layer used as a diffusion prevention layer consists of the substantially same construction material as the 2nd superconductivity layer, a diffusion reaction does not arise between the 1st superconductivity layer and the 2nd superconductivity layer.

[0021]In the above-mentioned thin film superconducting wire material, it has further preferably an interlayer formed between a metal tape substrate and the 1st superconductivity layer.

[0022]Thus, since the 1st superconductivity layer functions as a diffusion prevention layer even when an interlayer is provided, the 2nd superconductivity layer can be prevented from carrying out a diffusion reaction to an interlayer, and high critical current density can be obtained.

[0023]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described based on figures.

[0024]Drawing 1 is a partial section perspective view showing roughly the composition of the thin film superconducting wire material in the 1 embodiment of this invention.

With reference to drawing 1, the thin film superconducting wire material 10 in this embodiment is provided with the following.

Metal tape substrate 1.

Interlayer 2.

The 1st superconductivity layer 3.

The 2nd superconductivity layer 4.

[0025]The metal tape substrate 1 consists of construction material of stainless steel, a nickel alloy (for example, Hastelloy), a silver alloy, etc., for example. The interlayer 2 is a diffusion prevention layer, for example, consists of construction material, such as

cerium oxide, YSZ, magnesium oxide, yttrium oxide, ytterbium oxide, and barium zirconia, and is formed on the metal tape substrate 1.

[0026]The 1st superconductivity layer 3 is formed on the interlayer 2, including the ingredient which has the presentation of RE123 system and is contained in the construction material of a ground (interlayer 2). The 2nd superconductivity layer 4 does not contain the ingredient which is formed so that the 1st superconductivity layer 3 may be touched, and has the presentation of RE123 system, and is contained in the construction material of a ground (interlayer 2). The 1st and 2nd superconductivity layers 3 and 4 consist of construction material of the same presentation substantially, and consist of $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$, for example.

[0027]As shown in drawing 2, the conventional thin film superconducting wire material 110 is provided with the following.

Metal tape substrate 101.

Interlayer 102.

Superconductivity layer 103.

As compared with this conventional composition, a superconductivity layer consists of two-layer [of the 1st and 2nd superconductivity layers 3 and 4], and the composition of this embodiment differs in the point (that is, the metallic element in the interlayer 2 is prevented from being spread in the 2nd superconductivity layer 4) that the 1st superconductivity layer 3 functions as a diffusion prevention layer. Thereby, with the thin film superconducting wire material 10A of this embodiment, the interlayer's 2 metallic element is not contained in the 2nd superconductivity layer 4 to the interlayer's 102 metallic element having been contained in the superconductivity layer 104 in the conventional thin film superconducting wire material 110.

[0028]Although the composition which formed the interlayer 2 in drawing 1 was explained, as shown in drawing 3, the interlayer was omitted, and the 1st superconductivity layer 3 may be directly in contact with the surface of the metal tape substrate 1. In this composition, since the 1st superconductivity layer 3 functions as a diffusion prevention layer, the metallic element of the metal tape substrate 1 is not contained in the 2nd superconductivity layer 4.

[0029]Since the composition of those other than this of the thin film superconducting wire material 10B shown in drawing 3 is almost the same as the composition shown in drawing 1 mentioned above, the explanation is omitted.

[0030]The interlayer 2 who shows drawing 1 may be omitted, and as shown in drawing 4, a metal tape substrate may be used as the composite tape board of the tape 1 which consists of stainless steel, and the tape 5 which consists of silver. Silver is construction material which a diffusion reaction with a superconductivity layer does not produce as easily as other metal. For this reason, even if it vapor-deposits the superconductivity layers 3 and 4 at an elevated temperature directly on the silver larer 5, the characteristic of the good critical current density J_c is obtained.

[0031]Since the composition of those other than this of the thin film superconducting wire material 10C shown in drawing 4 is almost the same as the composition shown in drawing 1 mentioned above, it attaches the numerals same about the same member, and omits the explanation.

[0032]Next, the manufacturing method of the thin film superconducting wire material in this embodiment is explained. Drawing 5 is a flow chart showing the manufacturing

method of the thin film superconducting wire material in the 1 embodiment of this invention. With reference to drawing 1 and drawing 5, in the manufacturing method of the thin film superconducting wire material of this embodiment. The metal tape substrate 1 is prepared (Step S1), The interlayer 2 who consists of YSZ(s) is formed on this metal tape substrate 1 by the ISD (Inclined Substrate Deposition) method by the PLD (Pulsed Laser Deposition) method (laser evaporation) (Step S2). On this interlayer 2, the 1st superconductivity layer 3 that has the presentation (for example, $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$) of RE123 system is formed for example, by the PLD method (Step S3). On this 1st superconductivity layer 3, the 2nd superconductivity layer 4 that has the presentation (for example, $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$) of RE123 system is formed for example, by the PLD method (step S4), and the thin film superconducting wire material 10A is manufactured by performing post-processing.

[0033]When manufacturing the thin film superconducting wire material 10B shown in drawing 3, the above-mentioned interlayer's 2 formation process (Step S2) is skipped. When manufacturing the thin film superconducting wire material 10C shown in drawing 4, a metal tape substrate is prepared as a composite tape board of the tape 1 which consists of stainless steel, and the tape 5 which consists of silver, and the interlayer's 2 formation process (Step S2) is skipped.

[0034]According to this embodiment, since the 1st superconductivity layer 3 functions as a diffusion prevention layer, the interlayer's 2 (or metal tape substrate 1) metallic element can be prevented from being spread in the 2nd superconductivity layer 4. The 2nd superconductivity layer 4 can be prevented from carrying out a diffusion reaction to the interlayer 2 (or metal tape substrate 1) by this, and high critical current density can be obtained.

[0035]Since the 1st superconductivity layer 3 used as a diffusion prevention layer turns into the 2nd superconductivity layer 4 from the same construction material substantially, a diffusion reaction does not arise between the 1st superconductivity layer 3 and the 2nd superconductivity layer 4.

[0036]As for the temperature at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer 4, in the above-mentioned manufacturing method, it is preferred that it is higher than the temperature at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer 3. Thus, by making low temperature at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer 3, it can control that the 1st superconductivity layer 3 carries out a diffusion reaction to the interlayer's 2 (or metal tape substrate 1) ground. By making high temperature at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer 4, it improves, junction between crystal grains also becomes firm, and the compactness of the crystal of the 2nd superconductivity layer 4 of RE123 system can attain the high critical current density J_c . Thus, by controlling the temperature at the time of membrane formation of each class, the thin film superconducting wire material 10A (or 10B) which is a diffusion reaction and which has a high critical current value while being able to control can be obtained.

[0037]As for the oxygen tension at the time of membrane formation of the 2nd superconductivity layer 4, in the above-mentioned manufacturing method, it is preferred that it is higher than the oxygen tension at the time of membrane formation of the 1st superconductivity layer 3. Usually, in the superconductivity layer of RE123 system, since the melting point of a superconductivity layer will become high if the oxygen tension at

the time of membrane formation becomes high, it becomes possible to make temperature at the time of membrane formation into an elevated temperature. Since this is enabled to form the 2nd superconductivity layer 4 at an elevated temperature rather than the 1st superconductivity layer 3, as mentioned above, the compactness of the crystal of the 2nd superconductivity layer 4 improves, junction between crystal grains also becomes firm, and the high critical current density J_c can be attained.

[0038] Since the 1st superconductivity layer 3 functions as a diffusion prevention layer, it becomes possible to take the long membrane formation time of the 2nd superconductivity layer 4, and thick film-ization (high J_c) of the 2nd superconductivity layer 4 is attained.

[0039] When formed by the technique (the ISD method and the Rabits (Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates) method) of not becoming comparatively precise [the interlayer 2], it becomes easy to diffuse a metallic element in a superconductivity layer. For this reason, a diffusion reaction can be more effectively prevented by combining this embodiment with such an interlayer.

[0040] As for the 1st of RE123 system and the 2nd superconductivity layer 3 and 4 in this embodiment, it is preferred that in-plane orientation nature is all a c-axis oriented film of 20 degrees or less. Even if the 1st superconductivity layer 3 that functions as a diffusion prevention layer has neither a gap of a presentation nor a certain specific element, it can play a role.

[0041]

[Example]

(Example 1) The PLD method (laser evaporation) was used on the nickel alloy tape (Hastelloy, 10 mm in width, and 70 micrometers in thickness), and the 2-micrometer-thick YSZ interlayer was formed by the ISD method. Although the nickel alloy tape was non-orientation, the YSZ interlayer had the biaxial orientation whose in-plane orientation nature is about 18 degrees by the effect of ISD. Besides, the $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed by a thickness of 1 micrometer by the PLD method. Film formation conditions are a part (= 300sccm) for 13.3 Pa (= 100mTorr) of oxygen tension, and 300 cm of oxygen flow rate ³/, and the laser output 50W (1Jx50Hz).

The heater temperature at the time of membrane formation was shaken by 10 ** unit from 900 ** to 1000 **.

As a result, the film with the characteristic (electrization J_c) of a maximum of 0.08 MA/cm² (77K, 0T) was obtained with the heater temperature of 920 **. In the heater temperature of 960 **, the critical current value J_c was 0.07 MA/cm².

[0042] On the other hand, the 1st 1-micrometer $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed with the heater temperature of 900 ** on the same conditions. Then, heater temperature was changed with 920 **, 940 **, 960 **, and 980 ** on the still more nearly same conditions, and the 2nd 1-micrometer $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed on it. As a result, at the heater temperature of 960 **, the $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film with the characteristic (electrization J_c) of 0.3 MA/cm² (77K, 0T) was obtained.

[0043] The result observed by SEM (Scanning Electron Microscope), The 2nd upper $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was a very precise smooth film surface compared with the 1st lower layer $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film.

[0044] (Example 2) The nickel alloy tape and YSZ interlayer who become a ground are manufactured like Example 1, The 1st $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed for the 1st $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film with the heater temperature of 920 ** by a thickness of 1 micrometer

like Example 1 on it. Then, the 2nd 1-micrometer-thick $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was shaken like Example 1 on it with the heater temperature of 990 **, 1000 **, 1020 **, 1030 **, and 1040 **, and membranes were formed.

[0045]As a result, the a maximum of $0.8\text{MA}[\text{cm}]^2$ (77K, 0T) and $\text{Ho}_1[\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7]$ which has the characteristic (electrization J_c) of $0.6\text{ MA}/\text{cm}^2$ (77K 0T) also on an average $\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was obtained from the heater temperature of 990 ** among 1020 **. At the time of such film formation, oxygen tension was considered as a part (= 300sccm) for 26.6 Pa (= 200mTorr) and 300 cm of oxygen flow rate ^{3/}.

[0046]The result of having formed the $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film of 0.8 micrometer of thickness on the same conditions as the $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film of the upper layer of Example 2 on the 3-inch monocrystal substrate of LaAlO_3 as comparison, It is checking that the film which has the characteristic (electrization J_c) of 2 - 4.6 MA/cm^2 (77K, 0T) in a not less than 1000 ** field is formed.

[0047](Example 3) The PLD method (laser evaporation) is used for the field side of the silver tape of the tape substrate (10 mm in width) which made the 30-micrometer-thick silver tape composite-ize on the tape which consists of 70-micrometer-thick stainless steel, The 1st superconductivity layer that consists of a $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed by a thickness of 1 micrometer. In-plane orientation nature was using what has a biaxial stacking tendency which is 16 degrees, and manufactured the silver tape which formed superconductivity in one side of the tape substrate by what is called a Rabits method. The film formation condition was 900 ** in a part (= 100sccm) for 13.3 Pa (= 100mTorr) of oxygen tension, and 100 cm of oxygen flow rate ^{3/}, the laser output 100W (1Jx100Hz), and heater temperature at the time of membrane formation. The in-plane orientation nature of the 1st superconductivity layer at this time was 14 degrees, and the critical current density J_c was $0.3\text{ MA}/\text{cm}^2$ (77K, 0T).

[0048]The PLD method was further used on the 1st superconductivity layer, and the 2nd superconductivity layer that consists of a $\text{Ho}_1\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_7$ film was formed by a thickness of 1 micrometer. The film formation condition was 940 ** in a part (= 100sccm) for 26.6 Pa (= 200mTorr) of oxygen tension, and 100 cm of oxygen flow rate ^{3/}, the laser output 100W (1Jx100Hz), and heater temperature at the time of membrane formation. The in-plane orientation nature of the 2nd superconductivity layer at this time was 12 degrees. Although the measured critical current density J_c was $0.4\text{ MA}/\text{cm}^2$ (77K, 0T), This critical current density J_c serves as average value of each critical current density J_c of the 1st superconductivity layer and the 2nd superconductivity layer, and the critical current density J_c of the parenchyma of the 2nd superconductivity layer was presumed to be $0.6\text{MA}[\text{cm}]^2$ (77K, 0T).

[0049]In this example, the interlayer is not used on the tape substrate. However, since silver is construction material which a diffusion reaction with a superconductivity layer does not produce easily compared with other metal tapes (nickel, stainless steel, etc.), even if it vapor-deposits a superconductivity layer at an elevated temperature directly on silver, the characteristic of the good critical current density J_c is obtained. By forming a superconductivity layer on such silver by the technique (that is, the technique of forming the 2nd superconductivity layer on it by making the 1st superconductivity layer into a diffusion prevention layer) of this invention, the thin film superconducting wire material which has the characteristic (getting it blocked high critical current density J_c) of the still better critical current density J_c was obtained.

[0050]It should be thought that the embodiment and example which were indicated this time are [no] illustration at points, and restrictive. The range of this invention is shown by the above-mentioned not explanation but claim, and it is meant that a claim, an equivalent meaning, and all the change in within the limits are included.

[0051]

[Effect of the Invention]Since the 1st superconductivity layer turns into a diffusion prevention layer according to a thin film superconducting wire material of this invention, and a manufacturing method for the same as explained above, the metallic element of a metal tape substrate can be prevented from being spread in the 2nd superconductivity layer. The 2nd superconductivity layer can be prevented from carrying out a diffusion reaction to a metal tape substrate by this, and the thin film superconducting wire material which has high critical current density can be obtained.

[0052]Since the 1st superconductivity layer used as a diffusion prevention layer consists of the substantially same construction material as the 2nd superconductivity layer, a diffusion reaction does not arise between the 1st superconductivity layer and the 2nd superconductivity layer.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a partial section perspective view showing roughly the composition of the thin film superconducting wire material in the 1 embodiment of this invention.

[Drawing 2]It is a partial section perspective view showing roughly the composition of the conventional thin film superconducting wire material.

[Drawing 3]It is a partial section perspective view showing roughly the composition of the thin film superconducting wire material which omitted the interlayer from the composition of drawing 1.

[Drawing 4]It is a partial section perspective view showing roughly the composition of the thin film superconducting wire material which omitted the interlayer using the metal tape substrate which composite-ized the silver tape.

[Drawing 5]It is a flow chart showing the manufacturing method of the thin film superconducting wire material in the 1 embodiment of this invention.

[Description of Notations]

1 A metal tape substrate and 2 [A silver larer, 10A, 10B thin film superconducting wire material.] An interlayer and 3 The 1st superconductivity layer and 4 The 2nd superconductivity layer and 5

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-323822
(P2003-323822A)

(43)公開日 平成15年11月14日(2003.11.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 B 12/06		H 0 1 B 12/06	4 K 0 2 9
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D 5 G 3 2 1
// C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	S

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-130623(P2002-130623)

(22)出願日 平成14年5月2日(2002.5.2)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 大松 一也

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

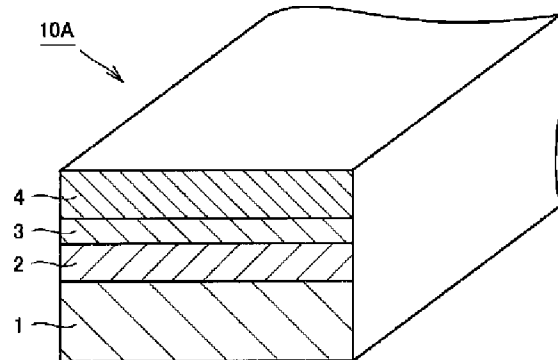
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜超電導線材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属テープ基板上にRE123系の超電導層を形成する構成において高い臨界電流密度を有する薄膜超電導線材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の薄膜超電導線材10Aの製造方法は、金属テープ基板1上に中間層2を形成する工程と、その中間層2上にRE123系の組成を有する第1の超電導層3を拡散防止層として形成する工程と、第1の超電導層3に接するように、RE123系の組成を有する第2の超電導層4を形成する工程とを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属テープ基板上にRE123系の組成を有する第1の超電導層を形成する工程と、前記第1の超電導層に接するように、RE123系の組成を有する第2の超電導層を形成する工程とを備えた、薄膜超電導線材の製造方法。

【請求項2】 前記金属テープ基板と前記第1の超電導層との間に中間層を形成する工程をさらに備えたことを特徴とする、請求項1に記載の薄膜超電導線材の製造方法。

【請求項3】 前記第2の超電導層の成膜時の温度は、前記第1の超電導層の成膜時の温度よりも高いことを特徴とする、請求項1または2に記載の薄膜超電導線材の製造方法。

【請求項4】 前記第2の超電導層の成膜時の酸素分圧は、前記第1の超電導層の成膜時の酸素分圧よりも高いことを特徴とする、請求項3に記載の薄膜超電導線材の製造方法。

【請求項5】 金属テープ基板と、前記金属テープ基板上に形成され、かつRE123系の組成を有し、かつ下地の材質に含まれる成分を含む第1の超電導層と、前記第1の超電導層に接するように形成され、かつRE123系の組成を有し、かつ前記下地の材質に含まれる成分を含まない第2の超電導層とを備えた、薄膜超電導線材。

【請求項6】 前記金属テープ基板と前記第1の超電導層との間に形成された中間層をさらに備えたことを特徴とする、請求項5に記載の薄膜超電導線材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜超電導線材およびその製造方法に関し、特に、RE123系の組成を有する超電導層が金属テープ基板上に形成された薄膜超電導線材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】RE₁B₂C₃O₇の組成のようなRE123系の超電導薄膜を、単結晶基板上に形成する場合には高い臨界電流密度(J_c)が得られるが、金属テープ基板上に形成する場合には高い臨界電流密度が得難い。これは、単結晶基板の場合にはAl₂O₃、LaAlO₃、MgOなどの酸化物基板が用いられるため基板と超電導薄膜との拡散反応が生じ難いが、金属テープ基板の場合には金属テープ基板に用いられるステンレス、ニッケル(Ni)合金、銀(Ag)合金などと超電導薄膜との拡散反応が生じてしまうからである。

【0003】なお、上記「RE₁B₂C₃O₇」の「RE」は希土類元素(たとえばイットリウム)を、「B」はバリウム(Ba)を、「C」は銅(Cu)を、「O」は酸素(O)を意味している。

【0004】また、気相法(レーザ蒸着法、スパッタ法、電子ビーム法)による成膜時の温度が高いほど、RE123系の結晶の緻密性は向上し、結晶粒間の接合も強固になり、高い臨界電流密度J_cが達成できる。ただし、金属テープ基板は金属のため、基板と超電導薄膜との拡散反応が高温で活性となる。このため、一般に気相法では、成膜時の温度を高温にすることができなかった。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】上記の拡散反応を防止するため、酸化セリウム(CeO₂)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの中間層が金属テープと超電導層との間に形成される。

【0006】しかしながら、中間層のセレン(Ce)、イットリウム(Y)などもRE123系の超電導層と反応してしまうので、中間層を設けても単結晶基板上に超電導層を形成する場合のような高い臨界電流密度J_cは得られない。

【0007】それゆえ本発明の目的は、金属テープ基板上にRE123系の超電導層を形成する構成において高い臨界電流密度を有する薄膜超電導線材およびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜超電導線材の製造方法は、金属テープ基板上にRE123系の組成を有する第1の超電導層を形成する工程と、第1の超電導層に接するように、RE123系の組成を有する第2の超電導層を形成する工程とを備えている。

30 【0009】本発明の薄膜超電導線材の製造方法によれば、第1の超電導層が拡散防止層となるため、第2の超電導層に金属テープ基板の金属元素が拡散することを防止することができる。これにより、第2の超電導層が金属テープ基板と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を得ることができる。

【0010】また拡散防止層となる第1の超電導層が第2の超電導層と実質的に同一の材質よりなるため、第1の超電導層と第2の超電導層との間で拡散反応が生じることもない。

40 【0011】なお、本願明細書における「RE123系」とは、RE_xBa_yCu_zO_{7-d}において、0.7 ≤ x ≤ 1.3、1.7 ≤ y ≤ 2.3、2.7 ≤ z ≤ 3.3であることを意味する。また、「RE123系」のREは、希土類元素およびイットリウム元素の少なくともいずれかを含む材質を意味する。また、希土類元素としては、たとえばネオジム(Nd)、ガドリニウム(Gd)、ホルミウム(Ho)、サマリウム(Sm)などが含まれる。

50 【0012】上記の薄膜超電導線材の製造方法において好ましくは、金属テープ基板と第1の超電導層との間に中間層を形成する工程がさらに備えられている。

【0013】このように中間層を設けた場合でも、第1の超電導層が拡散防止層として機能するため、第2の超電導層が中間層と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を得ることができる。

【0014】上記の薄膜超電導線材の製造方法において好ましくは、第2の超電導層の成膜時の温度は、第1の超電導層の成膜時の温度よりも高い。

【0015】第1の超電導層の成膜時の温度を低くすることにより、第1の超電導層が金属テープなどの下地と拡散反応することを抑制することができる。また、第2の超電導層の成膜時の温度を高くすることにより、RE123系の第2の超電導層の結晶の緻密性は向上し、結晶粒間の接合も強固になり、高い臨界電流密度 J_c を達成することができる。このように各層の成膜時の温度を制御することにより、拡散反応の抑制できるとともに高い臨界電流値を有する薄膜超電導線材を得ることができる。

【0016】上記の薄膜超電導線材の製造方法において好ましくは、第2の超電導層の成膜時の酸素分圧は、第1の超電導層の成膜時の酸素分圧よりも高い。

【0017】通常、RE123系の超電導層では成膜時の酸素分圧が高くなると超電導層の融点が高くなるため、成膜時の温度を高温にすることが可能となる。これにより第2の超電導層を第1の超電導層よりも高温で成膜することが可能となるため、上述したように第2の超電導層の結晶の緻密性が向上し、結晶粒間の接合も強固になり、高い臨界電流密度 J_c を達成することができる。

【0018】本発明の薄膜超電導線材は、金属テープ基板と、第1の超電導層と、第2の超電導層とを備えている。第1の超電導層は、金属テープ基板上に形成され、かつRE123系の組成を有し、かつ下地の材質に含まれる成分を含む。第2の超電導層は、第1の超電導層に接するように形成され、かつRE123系の組成を有し、かつ下地の材質に含まれる成分を含まない。

【0019】本発明の薄膜超電導線材によれば、第1の超電導層が拡散防止層となるため、第2の超電導層に金属テープ基板の金属元素が拡散することを防止することができる。これにより、第2の超電導層が金属テープ基板と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を得ることができる。

【0020】また拡散防止層となる第1の超電導層が第2の超電導層と実質的に同一の材質よりなるため、第1の超電導層と第2の超電導層との間で拡散反応が生じることもない。

【0021】上記の薄膜超電導線材において好ましくは、金属テープ基板と第1の超電導層との間に形成された中間層がさらに備えられている。

【0022】このように中間層を設けた場合でも、第1の超電導層が拡散防止層として機能するため、第2の超

電導層が中間層と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を得ることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

【0024】図1は、本発明の一実施の形態における薄膜超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。図1を参照して、本実施の形態における薄膜超電導線材10は、金属テープ基板1と、中間層2と、第1の超電導層3と、第2の超電導層4とを有している。

【0025】金属テープ基板1は、たとえばステンレス、ニッケル合金（たとえばハステロイ）、銀合金などの材質からなっている。中間層2は、拡散防止層であり、たとえば酸化セリウム、YSZ、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イットルビウム、バリウムジルコニアなどの材質からなっており、金属テープ基板1上に形成されている。

【0026】第1の超電導層3は、RE123系の組成を有し、かつ下地（中間層2）の材質に含まれる成分を含み、かつ中間層2上に形成されている。第2の超電導層4は、第1の超電導層3に接するように形成され、かつRE123系の組成を有し、かつ下地（中間層2）の材質に含まれる成分を含まない。第1および第2の超電導層3、4は、実質的に同じ組成の材質よりなり、たとえば $H_{0.1}B_2C_3O_7$ よりなっている。

【0027】図2に示すように従来の薄膜超電導線材110は、金属テープ基板101と、中間層102と、超電導層103とを有している。この従来の構成と比較すると、本実施の形態の構成は、超電導層が第1および第2の超電導層3、4の2層よりなり、第1の超電導層3が拡散防止層として機能する（つまり中間層2内の金属元素が第2の超電導層4に拡散するのを防止する）点において異なる。これにより、従来の薄膜超電導線材110では超電導層104に中間層102の金属元素が含まれていたのに対し、本実施の形態の薄膜超電導線材10Aでは第2の超電導層4には中間層2の金属元素が含まれていない。

【0028】図1においては中間層2を設けた構成について説明したが、図3に示すように中間層が省略されて、第1の超電導層3が金属テープ基板1の表面に直接接していてもよい。この構成においても、第1の超電導層3が拡散防止層として機能するため、第2の超電導層4には金属テープ基板1の金属元素が含まれていない。

【0029】なお、図3に示す薄膜超電導線材10Bのこれ以外の構成は、上述した図1に示す構成とほぼ同じであるため、その説明を省略する。

【0030】また、図1に示す中間層2が省略され、図4に示すように金属テープ基板がたとえばステンレスよりなるテープ1と銀よりなるテープ5との複合テープ基板とされてもよい。銀は、他の金属よりも超電導層との

拡散反応の生じにくい材質である。このため、超電導層3、4を銀層5上に直接高温で蒸着しても良好な臨界電流密度 J_c の特性が得られる。

【0031】なお、図4に示す薄膜超電導線材10Cのこれ以外の構成は、上述した図1に示す構成とほぼ同じであるため、同一の部材については同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0032】次に、本実施の形態における薄膜超電導線材の製造方法について説明する。図5は、本発明の一実施の形態における薄膜超電導線材の製造方法を示すフロー図である。図1および図5を参照して、本実施の形態の薄膜超電導線材の製造方法では、金属テープ基板1が準備され（ステップS1）、この金属テープ基板1上にたとえばYSZよりなる中間層2がPLD（Pulsed Laser Deposition）法（レーザ蒸着法）によるISD（Inclined Substrate Deposition）法により形成される（ステップS2）。この中間層2上に、RE123系の組成（たとえば $H_{0.1}B_2C_3O_7$ ）を有する第1の超電導層3がたとえばPLD法により形成される（ステップS3）。この第1の超電導層3上に、RE123系の組成（たとえば $H_{0.1}B_2C_3O_7$ ）を有する第2の超電導層4がたとえばPLD法により形成され（ステップS4）、後処理を施すことにより薄膜超電導線材10Aが製造される。

【0033】なお、図3に示す薄膜超電導線材10Bを製造するときには、上記の中間層2の形成工程（ステップS2）が省略される。また、図4に示す薄膜超電導線材10Cを製造するときには、金属テープ基板がたとえばステンレスよりなるテープ1と銀よりなるテープ5との複合テープ基板として準備され、中間層2の形成工程（ステップS2）が省略される。

【0034】本実施の形態によれば、第1の超電導層3が拡散防止層として機能するため、第2の超電導層4に中間層2（または金属テープ基板1）の金属元素が拡散することを防止することができる。これにより、第2の超電導層4が中間層2（または金属テープ基板1）と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を得ることができる。

【0035】また拡散防止層となる第1の超電導層3が第2の超電導層4と実質的に同一の材質よりなるため、第1の超電導層3と第2の超電導層4との間で拡散反応が生じることもない。

【0036】上記の製造方法においては、第2の超電導層4の成膜時の温度は、第1の超電導層3の成膜時の温度よりも高いことが好ましい。このように第1の超電導層3の成膜時の温度を低くすることにより、第1の超電導層3が中間層2（または金属テープ基板1）の下地と拡散反応することを抑制することができる。また、第2の超電導層4の成膜時の温度を高くすることにより、RE123系の第2の超電導層4の結晶の緻密性は向上

し、結晶粒間の接合も強固になり、高い臨界電流密度 J_c を達成することができる。このように各層の成膜時の温度を制御することにより、拡散反応の抑制できるとともに高い臨界電流値を有する薄膜超電導線材10A（または10B）を得ることができる。

【0037】上記の製造方法においては、第2の超電導層4の成膜時の酸素分圧は、第1の超電導層3の成膜時の酸素分圧よりも高いことが好ましい。通常、RE123系の超電導層では成膜時の酸素分圧が高くなると超電導層の融点が高くなるため、成膜時の温度を高温にすることが可能となる。これにより第2の超電導層4を第1の超電導層3よりも高温で成膜することが可能となるため、上述したように第2の超電導層4の結晶の緻密性が向上し、結晶粒間の接合も強固になり、高い臨界電流密度 J_c を達成することができる。

【0038】また、第1の超電導層3が拡散防止層として機能するため、第2の超電導層4の成膜時間を長くすることが可能となり、第2の超電導層4の厚膜化（高 I_c ）が可能となる。

【0039】また中間層2が比較的緻密とならない手法（ISD法やRolling-Assisted Biaxially Textured Substrates法）により形成された場合には、金属元素が超電導層に拡散しやすくなる。このため、このような中間層に本実施の形態を組み合わせることで、より効果的に拡散反応を防止することができる。

【0040】また本実施の形態におけるRE123系の第1および第2の超電導層3、4はいずれも面内配向性が 20° 以下の c 軸配向膜であることが好ましい。また、拡散防止層として機能する第1の超電導層3は、組成のずれや、ある特定の元素がなくても役割を果たすことができる。

【0041】

【実施例】

（実施例1）ニッケル合金テープ（ハステロイ、幅10mm、厚さ $70\mu m$ ）の上にPLD法（レーザ蒸着法）を用いてISD法で厚さ $2\mu m$ のYSZ中間層を成膜した。ニッケル合金テープは無配向であるが、YSZ中間層はISDの効果により面内配向性が約 18° の2軸配向を有していた。この上に、 $H_{0.1}B_2C_3O_7$ 膜をPLD法により $1\mu m$ の厚さで成膜した。成膜条件は、酸素分圧13.3Pa（=100mTorr）、酸素流量300 cm^3 /分（=300sccm）、レーザ出力50W（ $1J \times 50Hz$ ）であり、成膜時のヒータ温度を900℃から1000℃まで10℃刻みで振った。その結果、最高で0.08MA/ cm^2 （77K、0T）の特性（通電法 J_c ）を持つ膜がヒータ温度920℃で得られた。ヒータ温度960℃では臨界電流値 J_c は0.07MA/ cm^2 であった。

【0042】一方、同様な条件でヒータ温度900℃にて $1\mu m$ の第1の $H_{0.1}B_2C_3O_7$ 膜を成膜した。その

後、さらに同様な条件でヒータ温度を920℃、940℃、960℃、980℃と変えてその上に1μmの第2のH₀₁B₂C₃O₇膜を成膜した。その結果、ヒータ温度960℃において、0.3MA/cm²(77K、0T)の特性(通電法J_c)を持つH₀₁B₂C₃O₇膜が得られた。

【0043】SEM(Scanning Electron Microscope)で観察した結果、上層の第2のH₀₁B₂C₃O₇膜は下層の第1のH₀₁B₂C₃O₇膜に比べて、非常に緻密な平滑な膜面であった。

【0044】(実施例2)下地となるニッケル合金テープおよびYSZ中間層を実施例1と同様に製造し、その上に第1のH₀₁B₂C₃O₇膜を実施例1と同様に1μmの厚さでヒータ温度920℃にて第1のH₀₁B₂C₃O₇膜を成膜した。その後、その上に実施例1と同様に1μmの厚みの第2のH₀₁B₂C₃O₇膜をヒータ温度990℃、1000℃、1020℃、1030℃、1040℃と振って成膜した。

【0045】その結果、最高で0.8MA/cm²(77K、0T)、平均でも0.6MA/cm²(77K、0T)の特性(通電法J_c)を有するH₀₁B₂C₃O₇膜がヒータ温度990℃から1020℃の間で得られた。なお、これらの膜形成時には酸素分圧を26.6Pa(=200mTorr)、酸素流量300cm³/分(=300sccm)とした。

【0046】比較として、LaAlO₃の3インチ単結晶基板上に膜厚0.8μmのH₀₁B₂C₃O₇膜を実施例2の上層のH₀₁B₂C₃O₇膜と同一条件で成膜した結果、1000℃以上の領域で2~4.6MA/cm²(77K、0T)の特性(通電法J_c)を有する膜が

【0047】(実施例3)厚さ70μmのステンレスよりなるテープ上に、厚さ30μmの銀テープを複合化させたテープ基板(幅10mm)の銀テープの面側にPLD法(レーザ蒸着法)を用いて、H₀₁B₂C₃O₇膜よりなる第1の超電導層を1μmの厚さで成膜した。テープ基板の片側に超電導を成膜した銀テープは面内配向性が16°の2軸配向性を有するものを使用しており、いわゆるRabits法で製作した。成膜条件は、酸素分圧13.3Pa(=100mTorr)、酸素流量100cm³/分(=100sccm)、レーザ出力100W(1J×100Hz)、成膜時のヒータ温度900℃であった。このときの第1の超電導層の面内配向性は14°、臨界電流密度J_cは0.3MA/cm²(77K、0T)であった。

【0048】第1の超電導層上にさらにPLD法を用いて、H₀₁B₂C₃O₇膜よりなる第2の超電導層を1μmの厚さで成膜した。成膜条件は、酸素分圧26.6Pa(=200mTorr)、酸素流量100cm³/分(=100sccm)、レーザ出力100W(1J×1

00Hz)、成膜時のヒータ温度940℃であった。このときの第2の超電導層の面内配向性は12°であった。測定した臨界電流密度J_cは0.4MA/cm²(77K、0T)であったが、この臨界電流密度J_cは第1の超電導層と第2の超電導層との各臨界電流密度J_cの平均値となっており、第2の超電導層の実質の臨界電流密度J_cは0.6MA/cm²(77K、0T)と推定された。

【0049】本実施例では、テープ基板上に中間層が用いられていない。しかし、銀は超電導層との拡散反応が他の金属テープ(ニッケル、ステンレスなど)に比べて生じにくい材質であるため、超電導層を銀上に直接高温で蒸着しても良好な臨界電流密度J_cの特性が得られる。このような銀上に本発明の手法(つまり第1の超電導層を拡散防止層として、その上に第2の超電導層を形成する手法)で超電導層を形成することにより、さらに良好な臨界電流密度J_cの特性(つまり高い臨界電流密度J_c)を有する薄膜超電導線材が得られた。

【0050】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明の薄膜超電導線材およびその製造方法によれば、第1の超電導層が拡散防止層となるため、第2の超電導層に金属テープ基板の金属元素が拡散することを防止することができる。これにより、第2の超電導層が金属テープ基板と拡散反応することが防止でき、高い臨界電流密度を有する薄膜超電導線材を得ることができる。

【0052】また拡散防止層となる第1の超電導層が第2の超電導層と実質的に同一の材質よりなるため、第1の超電導層と第2の超電導層との間で拡散反応が生じることもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態における薄膜超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。

【図2】 従来の薄膜超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。

【図3】 図1の構成から中間層を省略した薄膜超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。

【図4】 銀テープを複合化した金属テープ基板を用い、中間層を省略した薄膜超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。

【図5】 本発明の一実施の形態における薄膜超電導線材の製造方法を示すフロー図である。

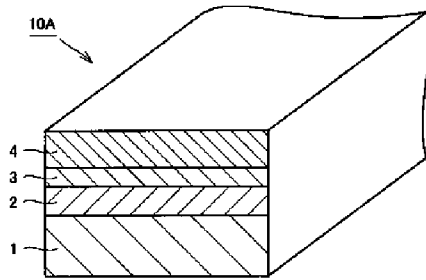
【符号の説明】

1 金属テープ基板、2 中間層、3 第1の超電導

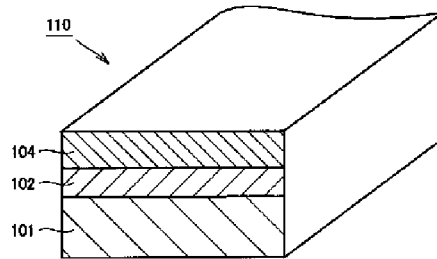
層、4 第2の超電導層、5 銀層、10A、10B

薄膜超電導線材。

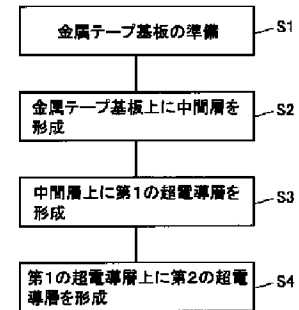
【図1】



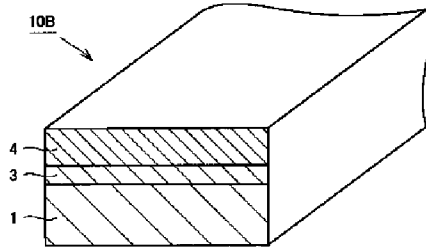
【図2】



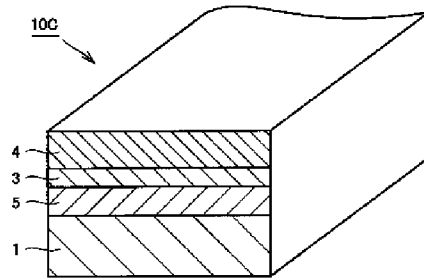
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA25 BA02 BA08 BB02
 BC04 CA01
 5G321 AA02 AA04 CA21 CA24 CA27
 CA28 CA38 DB36 DB37 DB39
 DB47